第42講　電離平衡・緩衝溶液・塩の加水分解平衡

1　弱酸（弱塩基）を使用する中和と平衡

弱酸（弱塩基）は電離が可逆であるため，平衡を考えていくことになる。弱酸（弱塩基）を使用する中和では，中和滴定前，中和点前，中和点の３種の平衡に注目する。それぞれの点で，どのような平衡が成立するのか，どのような公式が成立するのか，しっかりみていこう。

⑴　弱酸（弱塩基）の電離平衡

弱酸HXについて考える。

$$\mathrm{HX} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{X^-}$$

この可逆反応の平衡定数は

$$K=\frac{[\mathrm{H_3O^+}][\mathrm{X^-}]}{[\mathrm{HX}][\mathrm{H_2O}]}$$

となり，$[\mathrm{H_2O}]$は一定とみなせるため，

$$K[\mathrm{H_2O}]=K_a=\frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{X^-}]}{[\mathrm{HX}]}$$

と表すことができる。これを弱酸の電離定数という。

この弱酸の電離度をαとおくと，電離定数のK_aは，

$$K_a=\frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{X^-}]}{[\mathrm{HX}]}=\frac{C\alpha\cdot C\alpha}{C(1-\alpha)}=\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

	HX	⇄ H$^+$	＋ X$^-$ (mol/L)
㊥前	C	0	0
量	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$
後	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

となる。

αが１に比べて極めて小さいとき，$1-\alpha \fallingdotseq 1$とみなせるため，

$$K_a=C\alpha^2$$

となる。

これにより，

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_a}{C}} \qquad [\mathrm{H^+}]=\sqrt{CK_a}$$

が成立する。

⑵　緩衝溶液

弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点前のコニカルビーカーの中は，未反応の弱酸HAと中和反応して生成した塩NaAの混合溶液である。

このような，弱酸とその塩の混合溶液または弱塩基とその塩の混合溶液は緩衝溶液とよばれる。それは，少量の酸や塩基を加えてもpHがほぼ一定に保たれる性質(緩衝作用)をもつからである。

$C_a$mol/Lの弱酸HAと$C_s$mol/Lの塩NaAの混合溶液を考える。

塩は水中で完全電離しているため，混合溶液中にはA^-イオンが多数存在しており，弱酸の電離が抑制された状態になっている。

$$NaA \longrightarrow Na^+ + A^-$$
$$(C_s) \qquad C_s \qquad C_s$$

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$
$$C_a - x \qquad x \qquad x$$

(単位：mol/L)

よって$[HA] \fallingdotseq C_a$，$[A^-] \fallingdotseq C_s$の近似が成立し，

弱酸の電離定数K_aは

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \fallingdotseq \frac{[H^+]C_s}{C_a}$$

となるため，水素イオンの濃度は

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

となる。

緩衝溶液に少量の酸や塩基を加えても，pHがほぼ一定に保たれるのは，

H^+を加えると

$$A^- + H^+ \longrightarrow HA$$

OH^-を加えると

$$HA + OH^- \longrightarrow H_2O + A^-$$

が起こり，溶液中のH^+やOH^-の濃度はほとんど変化しないためである。

(3)　塩の加水分解平衡

弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点では，弱酸は全て反応して塩NaAに変化している。よって中和点ではNaA水溶液になっている。

塩で学んだように(→第16講2(3))弱酸由来の塩は加水分解を起こしている。

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

このとき，平衡定数Kは

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

となる。水の濃度は一定とみなすことができるため，

$$K[H_2O] = \underset{\text{加水分解定数}}{K_h} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

加水分解度をhとおくと

	A^-	$+$	H_2O	$\rightleftarrows$	HA	$+$	OH^- (mol/L)
前	C		—		0		0
量	$-Ch$				$+Ch$		$+Ch$
後	$C(1-h)$				Ch		Ch

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)}$$

$$= \frac{Ch^2}{1-h}$$

$$\fallingdotseq Ch^2$$

となる。(通常hは1に比べて極めて小さいため，近似してよい)

また，

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

$$= \frac{K_w}{K_a}$$

となるため，

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{CK_w}{K_a}}$$

となる。

☆酸や塩基の平衡は入試で大きな差になる一つである。公式をすらすら使えるように練習しておこう。

第42講　演習問題

1　酢酸の電離定数 K_a を 2.0×10^{-5} mol/L とする。1.0×10^{-1} mol/L の酢酸水溶液の水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ を求めよ。ただし，$\sqrt{2}=1.4$，$\sqrt{3}=1.7$，$\sqrt{5}=2.2$ とする。

2　0.10 mol/L の酢酸水溶液 100 mL に，0.20 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液 100 mL を混合した水溶液の水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ を求めよ。ただし，酢酸の電離定数 $K_a=2.0\times10^{-5}$ mol/L, $\log 2=0.30$, $\log 3=0.48$ とする。

3　0.20 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液の水酸化物イオンのモル濃度 $[OH^-]$ を求めよ。
　ただし，酢酸の電離定数 $K_a=2.0\times10^{-5}$ mol，水のイオン積 $K_w=1.0\times10^{-14}\,(\mathrm{mol/L})^2$ とする。

第42講　確認テスト

1　次の問いに答えなさい。ただし，原子量はH＝1.0，O＝16，Na＝23，S＝32とし，酢酸の電離定数$K_a = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/Lとする。

(1)　2.0×10^{-1} mol/Lの酢酸水溶液の電離度はいくらか。最も近い値をa～fから選びなさい。

a　1.0×10^{-4}　　b　2.0×10^{-4}　　c　1.0×10^{-3}

d　2.0×10^{-3}　　e　1.0×10^{-2}　　f　2.0×10^{-2}

(2)　1.0×10^{-2} mol/Lの酢酸ナトリウム水溶液400 mLと2.0×10^{-1} mol/Lの酢酸水溶液80 mLをよく混ぜた。この水溶液のpHはいくらか。最も近い値をa～fから選びなさい。ただし，$\log_{10} 2.0 = 0.30$とする。

a　4.1　　b　4.4　　c　4.7　　d　5.0　　e　5.3　　f　5.6

第42講　演習問題

1　1.4×10^{-3} mol/L

2　1.0×10^{-5} mol/L

3　1.0×10^{-5} mol/L

第42講　確認テスト

1　(1)　e　　(2)　a

【解説】

(1)　$\alpha = \sqrt{\dfrac{K_a}{C}} = \sqrt{\dfrac{2.0 \times 10^{-5}}{2.0 \times 10^{-1}}} = \underline{1.0 \times 10^{-2}}\ (< 0.05)$

(2)　$[\mathrm{H^+}] = K_a \times \dfrac{C_a}{C_s} = 2.0 \times 10^{-5} \times \dfrac{2.0 \times 10^{-1} \times \dfrac{80}{480}}{1.0 \times 10^{-2} \times \dfrac{400}{480}} = 2^3 \times 10^{-5}\ (\mathrm{mol/L})$

よってpHは

$\mathrm{pH} = -\log(2^3 \times 10^{-5}) = 5 - 3\log 2 = \underline{4.1}$